

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-258996

(43)Date of publication of application : 08. 10. 1993

(51)Int. Cl.

H01G 9/00

C01B 31/08

C01B 31/12

(21)Application number : 04-050849

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 09. 03. 1992

(72)Inventor : OKUYAMA KOHEI
TAKEDA YOSHITAKA
INAMURA MASAACKI

(54) **ELECTRODE OF ELECTRICAL DOUBLE-LAYER CAPACITOR**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain electrodes which make an electric double-layer capacitor of large capacitance/volume by increasing the surface area of activated carbon rather than by changing the degree of activation.

CONSTITUTION: Pitch material is spun into fiber through a melt spinning method, and fiber is thermally treated into carbon fiber. Carbon fiber is activated with alkaline metal hydroxide water solution, deashed with water or acid, and ground into powder whose maximum diameter is less than 0.2mm, and carbon power is molded into the electrode of an electric double-layer capacitor.

* NOTICES *

**JP0 and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] An electrode for electric double layer capacitors grinding, considering it as a maximum of 0.2 mm or less of powder substantially, and fabricating and obtaining this powder after carrying out activation of the carbonaceous textiles which used a pitch as a raw material, carried out melt spinning, heat-treated it, and obtained it in solution of alkali metal hydroxide and deliming using water or acids.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the electrode for electric double layer capacitors. A electric double layer capacitor is also called an electrical double layer capacitor, and is capturing the spotlight as a backup power supply, auxiliary power, etc. in recent years. Since performance is excellent, especially the electrical double layer capacitor that used an activated carbon fiber and activated carbon as the polarizable electrode is said for demand to also grow rapidly with development of the electronics field. These days, in addition to small articles, such as the conventional memory backup power supply, development of a mass product which is used for auxiliary power, such as a motor, is also performed.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the principle of the electrical double layer capacitor was known for many years, these days began to be used comparatively practical. It is thought that this is related to having begun to use the activated carbon which has high specific surface area in a polarizable electrode. The electric capacity of an electrical double layer capacitor is mainly governed by electric double layer capacity per the surface area of a polarizable electrode, and unit area, resistance of an electrode, etc. in which an electric double layer is formed. In order to make electric capacity per unit volume high and to make capacitor volume small in respect of practical use, it is also important to enlarge density of the electrode itself.

[0003] That is, the main points of development of an electrical double layer capacitor are in the performance of activated carbon and the manufacturing method of an electrode which are used for an electrode. However, generally, if activation for high-surface-area-izing is advanced for the purpose of the improved efficiency of activated carbon, the density of activated carbon will become small by the increase in fine pores, and the electric capacity per unit volume will become small conversely. Since the activated carbon performance which governs electric capacity is not fully solved, either, although there is still no activated carbon in particular that can be used for a larger capacity capacitor practical, it is not an overstatement.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since density falls even if activation is advanced too much and it makes it high specific surface area by the existing method, in order to make the activated carbon used for a larger capacity capacitor, the electric capacity per unit volume falls and it is difficult. Then, the purpose of this invention is in the place which attains high surface area-ization of activated carbon by the

method except changing the degree of activation, and obtains an electrode with large capacitor electric capacity per volume.

[0005]

[Means for Solving the Problem]As a result of investigating fundamentally electric capacity of a mass electrical double layer capacitor, and a relation of activated carbon performance used for a polarizable electrode, when this invention persons did activation of the specific substance and an electrode was made by activated carbon of high specific surface area, they find out that electric capacity can be raised substantially and came to complete this invention.

[0006]Namely, a gist of this invention carries out activation of the carbonaceous textiles which used a pitch as a raw material, carried out melt spinning, heat-treated it, and obtained it in solution of alkali metal hydroxide, After deliming using water or acids, it grinds, is substantially considered as a maximum of 0.2 mm or less of powder, and consists in an electrode for electric double layer capacitors fabricating and obtaining this powder. In this invention, when activation of the fibrous material was carried out and activation of using carbonaceous textiles which carried out melt spinning of the pitch to a raw material, heat-treated it, and obtained it is carried out in solution of alkali metal hydroxide, such as KOH and NaOH, since the fiber diameter is small, activation is for a line crack or a cone to the textiles central part.

[0007]Carbonaceous textiles have preferred carbonaceous textiles which carried out melt spinning of the pitch which contains an optical anisotropy phase not less than 50% to a raw material, heat-treated it, and obtained it. Electric capacity may become small probably because the pore distribution is not suitable, when activation of the carbonaceous textiles which obtained it by carrying out melt spinning of the pitch with a small optical anisotropy phase to a raw material is carried out. Since conditions of activation change with diameters etc. of carbon fiber to be used, when KOH is used although it cannot generally say for example, they are 550-800 ** preferably [temperature of 400-800 **]. As for the amount of activator used, 2-5 times the amount is preferred at a weight ratio. Although an average diameter of carbonaceous textiles is an arithmetic mean value when a diameter of 20 textiles is measured with an optical microscope, its 30 micrometers or less of 50 micrometers or less of not less than 10 micrometers 200 micrometers or less are most preferably good more preferably. By 10 micrometers or less, a reason this range is preferred is guessed because an activation reaction becomes excessive, and on the other hand, if a diameter is large, it will be considered because activation has not happened homogeneously over textiles at large.

[0008]Although specific surface area is computed from the amount of adsorption at liquid nitrogen temperature of nitrogen, unless electrode density becomes small, its larger one is preferred. That is, if there is specific surface area more than $3000\text{-m}^2/\text{g}$, larger electric capacity will be obtained. When output after a reaction of alkali metal hydroxide is in activated carbon, it becomes a foreign matter to delime what carried out activation, and it is because it is not desirable. It grinds and uses after deliming an activation thing because density of a Plastic solid will not become large probably because it remains and is hard to carry out densification of the shape of textiles and capacitor electric capacity per volume will not become large, if it exceeds 0.2 mm in the case of electrode shaping.

[0009]The method of fabricating a carbonaceous material can apply a method usually known. That is, after adding a substance known as binders, such as polytetrafluoroethylene, one to several% and mixing, if pressing is put in and carried out to a metallic mold or necessity is accepted, it is also possible to apply heat at

the time of pressing. When fabricating under an elevated temperature, it is preferred to use temperature of 1000 ** or less. It is because a carbonaceous material will contract, fine pores will blockade, specific surface area will fall and electric capacity will fall in many cases, if 1000 ** is exceeded. However, since temperature to which specific surface area falls changes somewhat with manufacturing conditions including activation conditions, it is not generally decided.

[0010]At the time of electrode shaping, conductive carbon black and other conductive substances may be added, and resistance of an electrode may be reduced. This is for reducing internal resistance of a polarizable electrode and using volume of an electrode effectively.

[0011]

[Effect of the Invention]As mentioned above, according to this invention, an electrical double layer capacitor with larger electric capacity than before can be provided. As a result, a use can be expanded even to the field for which discharge current with large auxiliary power of a motor, etc. is asked, and the value on industrial utilizations is dramatically large.

[0012]

[Example]Although an example is shown below and also this invention is explained to it in detail, this invention is not limited by the following example unless the gist is exceeded.

Example After cutting 10 g of carbonaceous textiles with a diameter of 12 micrometers which heat-treated and obtained it with the conventional method after carrying out spinning of the pitch of about 90% of 1 optical-anisotropy phase in length of 10-20 mm, it was immersed in the solution into which a 50-g potassium hydrate melted. Then, after having put into the rotary kiln of a lab scale, having carried out temperature up to 650 ** under a nitrogen atmosphere, after drying textiles at 115 ** in a dryer, and holding for 1 hour, it cooled to the room temperature. After rinsing 5 times, it put into the dryer and dried at 115 **. The obtained carbonaceous material was ground to 200 micrometers or less. The specific surface area of the obtained granular material was $3370\text{m}^2/\text{g}$, as a result of measuring with the nitrogen absorption device by a KARURO erba company and calculating by the Cranston-Inkley method. Next, this granular material was again put into the above-mentioned rotary kiln, and temperature up was carried out to 900 ** under a nitrogen atmosphere. After adding "Teflon" 0.02g to 1 g of obtained samples and mixing well, application-of-pressure molding was carried out and the disc-like electrode was obtained so that it might be set to 2 mm in diameter, and 1.5 mm in thickness with the Jasco Oil Mill pressure press. After putting in the separator made from polyethylene by Mitsubishi Kasei Corp. between the electrodes of two sheets created by this method, The whole was put with two platinum boards used for a charge collector, and it put with the Teflon board which has four boltholes at 5 mm in thickness of two sheets from the outside most further so that a charge collector, a pellet, and a separator may contact well. In this way, the obtained capacitor polar zone was attached in 30% of the weight of sulfuric acid in a beaker, and the electrical double layer capacitor was made except for the air foam adhering to an electrode. The Hokuto Denko charging and discharging device and the Chino factory X-T recorder were used, about 160-mA constant current charging and discharging cycle test was repeated 10 times under the room temperature, and static electricity capacity was measured. The average value of the electric capacity calculated with the conventional method from the discharge curve was 51.1F.

Example In two Examples 1, temperature up was carried out with the rotary kiln, and it

experimented like Example 1 except the temperature held for 1 hour having been 800 **. As a result, the electric capacity of the capacitor which the specific surface area of the obtained granular material was set to about $3600\text{-m}^2/\text{g}$, and was made after this was 50.1F.

Example In three Examples 2, as a result of experimenting like Example 1 except the quantity of the potassium hydrate contained in the solution which immerses carbonaceous textiles having been 40 g, the electric capacity of the capacitor was 51.0F.

Example In four Examples 1 and 2, temperature up was carried out with the rotary kiln, and it experimented like Example 1 except the temperature held for 1 hour having been 550 **. As a result, the electric capacity of the capacitor which the specific surface area of the obtained sample was set to about $2650\text{-m}^2/\text{g}$, and was made after this was 29.7F.

Example In five Examples 1, as a result of experimenting like Example 1 except the average diameter of carbonaceous textiles having been 9 micrometers, the electric capacity of the capacitor was 14.7F.

Example In six Examples 1, as a result of experimenting like Example 1 except the average diameter of carbonaceous textiles having been 20 micrometers, the electric capacity of the capacitor was 48.7F.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-258996

(43)公開日 平成5年(1993)10月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	FI	技術表示箇所
H01G 9/00	301	7924-5E		
C01B 31/08		Z		
31/12				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 3 頁)

(21)出願番号 特願平4-50849

(22)出願日 平成4年(1992)3月9日

(71)出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 奥山 公平

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 竹田 由孝

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 稲村 正昭

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

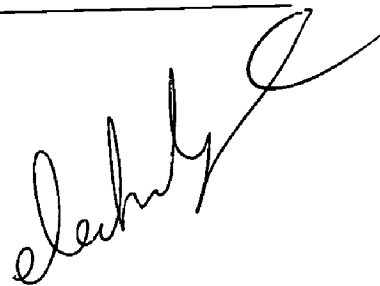
(74)代理人 弁理士 長谷川 一 (外1名)

(54)【発明の名称】 電気二重層コンデンサー用電極

(57)【要約】

【目的】 賦活度を変える以外の方法で活性炭の高表面積化を図り体積当たりのキャパシタ静電容量が大きい電極を得るところにある。

【構成】 ビッチを原料として溶融紡糸し、熱処理して得た炭素質繊維をアルカリ金属水酸化物の水溶液で賦活し、水または酸類を使って脱灰した後、粉砕して最大0.2mm以下の実質的な粉とし、該粉を成形して得ることを特徴とする電気二重層コンデンサー用電極。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビッチを原料として熔融紡糸し、熱処理して得た炭素質繊維をアルカリ金属水酸化物の水溶液で賦活し、水または酸類を使って脱灰した後、粉碎して実質的に最大0.2mm以下の粉とし、該粉を成形して得ることを特徴とする電気二重層コンデンサー用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電気二重層コンデンサー用電極に係わるものである。電気二重層コンデンサーは、電気二重層キャパシターとも呼ばれ、近年、バックアップ電源、補助電源等として注目を浴びている。特に、活性炭素繊維や活性炭を分極性電極とした電気二重層キャパシターは、性能が優れるため、エレクトロニクス分野の発展と共に、需要も急成長している、と言われている。また、最近では、従来のメモリーバックアップ電源等の小型品に加え、モーター等の補助電源に使われる様な大容量の製品の開発も行われている。

【0002】

【従来の技術】電気二重層キャパシターの原理は古くから知られていたが、実用的に使われ始めたのは、比較的最近である。これは、分極性電極に高比表面積を持つ活性炭を使用し始めたことと関係すると考えられる。電気二重層キャパシターの静電容量は、電気二重層が形成される分極性電極の表面積、単位面積当たりの電気二重層容量や電極の抵抗等によって、主に支配される。実用面では、単位体積当たりの静電容量を高くしてキャパシター体積を小さくするために、電極自体の密度を大きくすることも重要である。

【0003】すなわち、電気二重層キャパシターの開発の主なポイントは、電極に使う活性炭の性能と電極の製造方法にある。しかしながら、一般には、活性炭の性能向上を目的に高表面積化のための賦活を進めると、細孔の増加で活性炭の密度が小さくなり、単位体積当たりの静電容量が逆に小さくなる。又、静電容量を支配する活性炭性能も十分には解明されていないため、特に、大容量キャパシターに実用的に用い得る活性炭は、まだ無いと言っても過言ではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】大容量キャパシターに使用する活性炭を作るには、既存の方法で、賦活を過度に進めて高比表面積にしても、密度が低下するため、単位体積当たりの静電容量が低下して難しい。そこで、本発明の目的は、賦活度を変える以外の方法で活性炭の高表面積化を図り体積当たりのキャパシタ静電容量が大きい電極を得るところにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、大容量電気二重層キャパシターの静電容量と分極性電極に使う活性炭性能の関係を基礎的に調べた結果、特定の物質を賦

活して高比表面積の活性炭で電極を作ると、静電容量を大幅に向上させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明の要旨は、ビッチを原料として熔融紡糸し、熱処理して得た炭素質繊維をアルカリ金属水酸化物の水溶液で賦活し、水または酸類を使って脱灰した後、粉碎して実質的に最大0.2mm以下の粉とし、該粉を成形して得ることを特徴とする電気二重層コンデンサー用電極に存する。本発明において、ビッチを原料に熔融紡糸し、熱処理して得た炭素質繊維を使用するのは、繊維状物質を賦活すると繊維直径が小さいために、KOH、NaOH等のアルカリ金属水酸化物の水溶液で賦活した際に、賦活が繊維中心部まで行われやすいためである。

【0007】炭素質繊維は、光学的異方性相を50%以上含むビッチを原料に熔融紡糸し、熱処理して得た炭素質繊維が好ましい。光学的異方性相の小さいビッチを原料に熔融紡糸して得た炭素質繊維を賦活した場合は、その細孔分布が適切でないためか、静電容量が小さくなる場合がある。賦活の条件は、用いる炭素繊維の直径等により異なるため、一概には言えないが例えばKOHを用いた場合には温度400～800℃好ましくは550～800℃である。賦活剤の使用量は重量比で2～5倍量が好ましい。また、炭素質繊維の平均直径は、光学顕微鏡により繊維20本の直径を測定した時の算術平均値であるが、特に10μm以上200μm以下、より好ましくは50μm以下、最も好ましくは30μm以下がよい。この範囲が好ましい理由は、10μm以下では賦活反応が過度になるためと推測され、一方、直径が大きいと、賦活が繊維全般にわたって均質には起こっていないためと考えられる。

【0008】比表面積は、窒素の液体窒素温度における吸着量から算出しているが、電極密度が小さくならない限り、大きい方が好ましい。即ち、3000m²/g以上の比表面積があると、より大きい静電容量が得られる。賦活したものを脱灰するのは、アルカリ金属水酸化物の反応後の生成物が活性炭中にあると、異物になり好ましくないためである。さらに、賦活物を脱灰後、粉碎して用いるのは、電極成形の際に0.2mmを超えると繊維の形状が残っていて高密度化しにくいいためか、成形体の密度が大きくなり、体積当たりのキャパシタ静電容量が大きくなり、単位体積当たりの静電容量が低下しないためである。

【0009】炭素質物質を成形する方法は、通常知られている方法を適用することが、可能である。すなわち、ポリ四フッ化エチレンなどバインダーとして知られている物質を1～数%加えて良く混合した後、金型に入れ、加圧成形したり、必要に応じて加圧成形時に熱を加えることも可能である。高温下で成形する時は、1000℃以下の温度にするのが好ましい。1000℃を超えると、炭素質物質が収縮し、細孔が閉塞して、比表面積が低下し、

3

静電容量が低下することが多いからである。但し、比表面積が低下する温度は、賦活条件をはじめとする製造条件によって多少異なるので、一概には決まらない。

【0010】また、電極成形時に、導電性カーボンブラックその他の導電性物質を添加し、電極の抵抗を低下させても良い。これは、分極性電極の内部抵抗を低減させて電極の体積を有効に使用するためである。

【0011】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、従来より大きい静電容量をもつ電気二重層キャパシターを提供することができる。その結果、用途を、モーターの補助電源等の大きい放電電流が求められる分野にまで拡大することができ、工業的利用上の価値は、非常に大きい。

【0012】

【実施例】以下に、実施例を示し、更に本発明を詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、下記実施例により限定されるものではない。

実施例 1

光学的異方性相約90%のピッチを常法により、紡糸した後、熱処理して得た直径12 μ mの炭素質繊維10gを10~20mmの長さに切断した後、50gの水酸化カリウムが溶けた水溶液に浸漬した。その後、繊維を乾燥機内、115℃で乾燥した後、ラボスケールのロータリーキルンに入れて窒素雰囲気下、650℃に昇温し、1時間保持した後、室温に冷却した。水洗を5回実施した後、乾燥機に入れて115℃で乾燥した。得られた炭素質物質を200 μ m以下に粉碎した。得られた粉体の比表面積は、カルロエルバ社製の窒素吸着装置で測定し、Cranston-Inkley 法で計算した結果、3370m²/gであった。次に、この粉体を、上記ロータリーキルンに再び入れて、窒素雰囲気下、900℃に昇温した。得たサンプル1gに"テフロン"0.02gを加え、良く混合した後、日本分光製油圧プレスで直径2mm、厚さ1.5mmになるように加圧成型して円盤状の電極を得た。この方法で作成した2枚の電極の間に三菱化成(株)製のポリエチレン製セパレーターを入れた後、集

4

電体に使う白金板2枚で全体を挟み込み、さらに、集電体、ペレット、セパレーターが良く接触するように一番外側から2枚の厚さ5mmで4個のボルト孔を持つテフロン板で挟み込んだ。こうして得たキャパシター電極部を、ピーカー内にある30重量%の硫酸中につけ、電極に付着している空気を除いて、電気二重層キャパシターを作った。北斗電工製充放電装置と千野製作所製X-Tレコーダーを使用して、室温下、約160mAの定電流充放電サイクルテストを10回繰り返し、静電気容量を測定した。放電カーブから常法にて求めた静電容量の平均値は、51.1Fであった。

実施例 2

実施例1において、ロータリーキルンで昇温し、1時間保持する温度を800℃とした以外は、実施例1と同様にして実験をした。この結果、得られた粉体の比表面積は、約3600m²/gとなり、これから作ったキャパシターの静電容量は、50.1Fであった。

実施例 3

実施例2において、炭素質繊維を浸漬する水溶液中に含まれている水酸化カリウムの量を40gにした以外は、実施例1と同様にして実験をした結果、キャパシターの静電容量は、51.0Fであった。

実施例 4

実施例1、2において、ロータリーキルンで昇温し、1時間保持する温度を550℃とした以外は、実施例1と同様にして実験をした。この結果、得られたサンプルの比表面積は、約2650m²/gとなり、これから作ったキャパシターの静電容量は、29.7Fであった。

実施例 5

実施例1において、炭素質繊維の平均直径を9 μ mとした以外は、実施例1と同様にして実験をした結果、キャパシターの静電容量は14.7Fであった。

実施例 6

実施例1において、炭素質繊維の平均直径を20 μ mとした以外は、実施例1と同様にして実験をした結果、キャパシターの静電容量は48.7Fであった。